



4 GP/1755

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Docket: KATA-170

Applicant : Syuichi IKENOUE et al.

Serial No. : 09/955,204

Filed : September 19, 2001

For : MULTI-LAYER COATING FILM-FORMING METHOD

*HJ
DS
3/28/02*

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

A Claim is hereby made for priority under the International Convention and, in accordance with the requirements of Rule 55, one certified copy of the following applications is made of record:

| <u>Number</u> | <u>Filed In</u> | <u>Date</u> |
|---------------|-----------------|--------------------|
| 00/285312 | Japan | September 20, 2000 |
| 00/285313 | Japan | September 20, 2000 |
| 00/320113 | Japan | October 20, 2000 |

Respectfully submitted

Virgil H. Marsh

Virgil H. Marsh
Reg. No. 23,083

Date: Mar. 9, 2001

Fisher, Christen & Sabol
1725 K Street, N.W.
Suite 1401
Washington, D.C. 20006
Telephone: 202/659-2000
Facsimile: 202/659-2015

RECEIVED
JAN 08 2002
TC 1700

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence
is being deposited with the
United States Postal Service as first class mail in an
envelope addressed to: Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231 on
Mar. 9, 2001

R. C. Christen

FISHER, CHRISTEN & SABOL
1725 Street, N.W.
Suite 1401



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 9月20日

出願番号
Application Number:

特願2000-285313

出願人
Applicant(s):

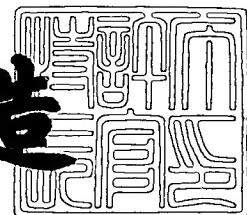
関西ペイント株式会社

RECEIVED
JAN 08 2002
TC 1700

2001年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3086135

【書類名】 特許願
【整理番号】 10269
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント
株式会社内
【氏名】 池之上 秀一
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント
株式会社内
【氏名】 加佐利 章
【特許出願人】
【識別番号】 000001409
【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社
【代表者】 白岩 保
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000550
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複層塗膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するカチオン電着塗料(A)を塗装し、形成される電着塗膜を硬化させることなく、該電着塗膜上に水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂、ブロックポリイソシアネート架橋剤及び脂環式エポキシ化合物を含有する水性中塗り塗料(B)を塗装して中塗り塗膜を形成し、ついで加熱して両塗膜と一緒に硬化させることを特徴とする複層塗膜形成。

【請求項2】 カチオン電着塗料(A)の塗膜の架橋硬化反応が水性中塗り塗料(B)の塗膜の架橋硬化反応より早く開始するように調整してなる請求項1記載の複層塗膜形成方法。

【請求項3】 カチオン電着塗料がビスマス含有化合物をさらに含んでなる鉛フリーカチオン電着塗料である請求の範囲第1項記載の複層塗膜の形成方法。

【請求項4】 ビスマス含有化合物が、水酸化ビスマス、三酸化ビスマス、硝酸ビスマス、安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマス及びケイ酸ビスマスから選ばれる請求の範囲第3項記載の複層塗膜の形成方法。

【請求項5】 ビスマス含有化合物が、水不溶性ビスマス化合物及び $R_1C(H)(OR_2)(CH_2)_nCOOH$ [式中、 R_1 は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基、 R_2 は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、 n は0又は1である]で示される脂肪族カルボン酸を、水性媒体中で分散剤の存在下に混合分散してなる水分散ペーストであって、その中に脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が非水溶性の状態で存在する水分散ペーストである請求の範囲第3項記載の複層塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カチオン電着塗料及び水性中塗り塗料をウェットオンウェットで塗装し、ついで加熱して両塗膜と一緒に架橋硬化せしめる、いわゆる2コート1ベ

イク方式（2C1B）により複層塗膜を形成する方法において、形成される複層塗膜の耐チッピング性、耐水性、仕上がり外観（ツヤ感など）、層間付着性などを改良することに関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】

これまで、自動車外板などの導電性被塗物に、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するカチオン電着塗料、及びポリエステル樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物を含有する水性中塗り塗料を2C1Bで塗装して複層塗膜を形成することはすでに知られている。

【0003】

しかしながら、この複層塗膜は、ツヤ感などの仕上がり外観が十分でなく、この欠点は上塗り塗料を塗装しても解消させることは困難であった。しかも、走行中に跳ね上げられた小石などがあたると、該両塗膜の層間でチッピング剥がれ（ピーリング）が生じやすいという課題を有している。さらに、複層塗膜の耐水性なども十分でなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、カチオン電着塗料及び水性中塗り塗料を2C1Bにより塗装して形成せしめる複層塗膜における上記の課題を解決し、仕上がり外観、耐チッピング性、耐水性などのすぐれた複層塗膜の形成方法提供することである。今回、この目的は、カチオン電着塗料及び水性中塗り塗料を2C1Bにより塗装するにあたり、水性中塗り塗料として、水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂、ブロックポリイソシアネート架橋剤及び脂環式エポキシ化合物を含有する水性塗料を使用することにより達成することができることを見出し、本発明を完成了した。

【0005】

すなわち、本発明は、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するカチオン電着塗料（A）を塗装し、形成される電着塗膜を硬化させることなく、該電着塗膜上に水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂、ブロックポリ

イソシアネート架橋剤及び脂環式エポキシ化合物を含有する水性中塗り塗料（B）を塗装して中塗り塗膜を形成し、ついで加熱して両塗膜を一緒に硬化させることを特徴とする複層塗膜形成方法（以下、本方法という）を提供するものである。

【0006】

特に、本方法において、カチオン電着塗料（A）の塗膜の架橋硬化反応が水性中塗り塗料（B）の塗膜の架橋硬化反応より早く開始するようあらかじめ調整してなることが、上記した目的を達成するためにより好ましい。

【0007】

【発明の実施の態様】

本方法において、カチオン電着塗料（A）及び水性中塗り塗料（B）の塗膜の架橋硬化開始時期の測定は、振子式粘弾性測定器（東洋ボールドウイン製、レオバイブロン DDV-O P A型）を用いて行なわれる。具体的には、重量22g、慣性モーメント $850\text{ g} \cdot \text{cm}^2$ の振子を使用し、膜厚が硬化後に $30\text{ }\mu\text{m}$ になるように鋼板に塗装した未硬化塗膜上にこの振子を載せ、振子を振動させながら、該塗膜を架橋硬化させるための所定の温度（例えば $140\sim180^\circ\text{C}$ ）で加熱して、振子の対数減衰率の値が上昇を始める時を「架橋硬化開始時期」とする。そして、加熱を開始してから架橋硬化開始時期までに要した時間を「硬化開始時間」とし、それが短い方が「架橋硬化反応が早く開始する」ことを意味する。両塗膜の架橋硬化開始時期の比較は、同じ温度で測定した結果に基づいて行なう。

【0008】

以下、本方法による複層塗膜形成方法についてさらに詳細に説明する。

【0009】

カチオン電着塗料（A）：

本方法で使用されるカチオン電着塗料（A）は、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するものであり、好適には、水酸基及びカチオン性基を有する基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）とを含有するカチオン電着塗料である。

【0010】

基体樹脂（A-1）において、水酸基はブロックポリイソシアネート化合物との架橋反応に関与し、カチオン性基は安定な分散液を形成させるためのものであって、基体樹脂（A-1）として、例えばつぎのものが挙げられる。

【0011】

(i) : ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤との反応生成物。

【0012】

(ii) : ポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合物（米国特許第2450940号明細書参照）を酸でプロトン化したもの。

【0013】

(iii) : ポリイソシアネート化合物及びポリオールとモノ又はポリアミンとの重付加物を酸でプロトン化したもの。

【0014】

(iv) : 水酸基及びアミノ基含有アクリル系またはビニル系モノマーの共重合体を酸でプロトン化したもの（特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報参照）。

【0015】

(v) : ポリカルボン酸樹脂とアルキレンイミンとの付加物を酸でプロトン化したもの（米国特許第3403088号明細書参照）。

【0016】

これらのカチオン性樹脂の具体例及び製造方法については、例えば、特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報、特公昭49-23087号公報、米国特許第2450940号明細書、米国特許第3403088号明細書、米国特許第3891529号明細書、米国特許第3963663号明細書などに記載されているので、ここではこれらの引用を以って詳細な説明に代える。

【0017】

基体樹脂（A-1）として特に好ましいのは、前記(i)に包含される、ポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られる防食性に優れているポリエポキシド樹脂のエポキシ基にカチオン化剤を反応せしめて得られる生

成物である。

【0018】

該ポリエポキシド樹脂は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する低分子量または高分子量の化合物であり、少なくとも200以上、好ましくは400~4000、さらに好ましくは800~2000の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。そのようなポリエポキシド樹脂としてはそれ自体既知のものを使用することができ、例えば、ポリフェノール化合物をアルカリの存在下にエピクロルヒドリンと反応させることによって製造することができる、ポリフェノール化合物のポリグリシジルエーテルが含まれる。ここでポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2, 2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシブチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0019】

これらのポリエポキシド樹脂の中で、基体樹脂(A-1)の製造に特に適当なものは、数平均分子量が少なくとも約380、好適には約800~約2000、及びエポキシ当量が190~2000、好適には400~1000のポリフェノール化合物のポリグリシジルエーテルである。このものには、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと部分的に反応させたものも含まれ、さらにε-カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものもよい。

【0020】

ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤との反応生成物(i)は、上記ポリエポキシ

ド樹脂のエポキシ基の殆どもしくはすべてにカチオン化剤を反応することにより得られる。

【0021】

カチオン化剤として、例えば、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、ポリアミンなどのアミン化合物を用いることができ、これをそれ自体既知の方法でエポキシ基と反応させて、該エポキシ樹脂中に第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基などのカチオン性基を導入することによりカチオン性基含有樹脂とすることができます。

【0022】

第1級アミン化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、n-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン等、第2級アミン化合物としては、例えばジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジn-プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等、第3級アミン化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等、ポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等をそれぞれあげることができる。

【0023】

これらのアミン化合物以外の、アンモニア、ヒドロキシアミン、ヒドラジン、ヒドロキシエチルヒドラジン、N-ヒドロキシエチルイミダゾリン等の塩基性化合物をカチオン化剤として用い、それをポリエポキシ樹脂のエポキシ基と反応させることにより形成される塩基性基を、酸でプロトン化してカチオン性基としてもよい。用い得る酸としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、乳酸などの水溶性有機カルボン酸が好ましい。

【0024】

これらのカチオン性樹脂が有する水酸基としては、例えば、上記カチオン化剤中のアルカノールアミンとの反応、ポリエポキシド樹脂中に導入されることがあるカプロラクトンの開環物及びポリオールとの反応などにより導入される第1級水酸基；エポキシ樹脂が本来有している2級水酸基などがあげられる。このうち、アルカノールアミンとの反応により導入される第1級水酸基は、ブロックポリイソシアネート化合物（架橋剤）との架橋反応性がすぐれているので好ましい。かかるアルカノールアミンとしては、上記カチオン化剤として上記で例示したものが好ましい。

【0025】

基体樹脂（A-1）中の水酸基の含有量は、水酸基当量で20～5000、特に60～3000、さらに特に100～1000mg KOH/gの範囲内にあることが好ましく、特に第1級水酸基当量は200～1000mg KOH/gの範囲内にあることが好ましい。また、カチオン性基の含有量は、該基体樹脂を水中に安定に分散しうる必要な最低限以上であることが好ましく、KOH (mg/g 固形分) (アミン価) 換算で一般に3～200、特に5～150、さらに特に10～80の範囲内にあることが好ましい。

【0026】

基体樹脂（A-1）は遊離のエポキシ基は原則として含んでいないことが望ましい。

【0027】

他方、カチオン電着塗料の架橋剤として使用されるブロックポリイソシアネート化合物（A-2）は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の実質的にすべてを揮発性の活性水素化合物（ブロック剤）で反応し封鎖して、常温では不活性としたものであり、所定温度以上に加熱するとこのブロック剤が解離して元のイソシアネート基が再生して、基体樹脂（A-1）との架橋反応に関与する。

【0028】

ポリイソシアネート化合物は1分子中に遊離のイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイ

ソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、シクロペンタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；これらのウレタン化付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物等があげられる。

【0029】

ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を一時的封鎖のために使用されるブロック剤としては、例えば、フェノール系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、メルカプタン系ブロック剤、酸アミド系ブロック剤、イミド系ブロック剤、アミン系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤、尿素系ブロック剤、カルバミン酸系ブロック剤、イミン系ブロック剤、オキシム系ブロック剤、亜硫酸系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤などがあげられる。

【0030】

ブロックポリイソシアネート化合物（A-2）を調製するための、ポリイソシアネート化合物と活性水素化合物（ブロック剤）との反応はそれ自体既知の方法により行なうことができ、得られるブロックポリイソシアネート化合物は実質的に遊離のイソシアネート基を含有しないことが好ましい。

【0031】

カチオン電着塗料（A）において、基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）との構成比率は、特に制限されないが、一般には、該両成分の合計固形分重量に基づいて、基体樹脂（A-1）は40～90%、特に50～80%、ブロックポリイソシアネート化合物（A-2）は60～10%、特に50～20%の範囲内にあることが好ましい。

【0032】

カチオン電着塗料（A）は、基体樹脂（A-1）中のカチオン性基を酢酸、ギ酸、乳酸、りん酸などの酸性化合物で中和し、ブロックポリイソシアネート化合物（A-2）と共に水に分散混合することができ、その水分散液のpHは3～9、特に5～7の範囲が好ましく、樹脂固形分濃度は5～30重量%の範囲内が適している。

【0033】

カチオン電着塗料（A）には、必要に応じて、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、アンチモン、タンクスチンなどから選ばれた金属の水酸化物、酸化物、有機酸塩、無機酸塩のような防錆性を有する硬化触媒；体质顔料；着色顔料；沈降防止剤などを配合することができる。

【0034】

さらに、基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）との架橋反応を促進するために、錫オクトエート、ジブチル錫ジラウレート、マンガン含有化合物、コバルト含有化合物、鉛含有化合物、ジルコニウムオクトエート、ジンクオクトエート、ジブチル錫一ビス- α -フェニルフェニレン、ジブチル錫-S，S-ジブチルジチオーカーボネート、トリフェニルアンチモニークロライド、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレートメルカプチド、トリエチレンジアミン、ジメチル錫ジクロライドなどの硬化触媒を配合することができる。その配合量は、基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）との合計100重量部あたり、一般に0.1～1.0重量部、特に0.5～2重量部の範囲内が適している。

【0035】

特に、本方法において、カチオン電着塗料（A）として、前述の基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）に加えて、さらにビスマス含有化合物（A-3）を含有してなる鉛フリーのカチオン電着塗料を使用することが好ましい。これにより、環境衛生上問題となる鉛化合物を使用することなく、防食性や硬化性などにすぐれた電着塗膜を形成することが可能となる。

【0036】

カチオン電着塗料（A）に配合しうるビスマス含有化合物としては、ビスマスの酸化物、水酸化物、無機もしくは有機酸との塩などが包含され、例えば、水酸化ビスマス、三酸化ビスマス、硝酸ビスマス、安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどがあげられ、中でも水酸化ビスマスが好適である。これらのビスマス含有化合物（A-3）は、基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）との合計固形分100重量部あたり、一般に0.1～1.0重量部、特に0.15～7.5重量部、さらに特に0.2～5重量部の範囲内が好ましい。

【0037】

また、ビスマス含有化合物（A-3）として、水不溶性ビスマス化合物及び式 $R_1 C(H)(OR_2)(CH_2)_n COOH$ [式中、 R_1 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、 R_2 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 n は0又は1である]で示される脂肪族カルボン酸を、水性媒体中で、必要により分散剤の存在下で混合分散せしめことにより得られる、「脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物」が非水溶性の状態で均一かつ安定に分散しているビスマスの分散ペーストを使用することができる。

【0038】

カチオン電着塗料（A）に配合しうる、上記の非水溶性の脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物を含む分散ペースト（以下、ビスマスの分散ペースト又は単に分散ペーストという）は、水不溶性ビスマス化合物及び上記式で示される脂肪族カルボン酸を、水性媒体中で分散剤の存在下に混合分散することにより製造することができる。その際、該脂肪族カルボン酸は、非水溶性の脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が主として生成するような割合で使用される。かくして、生成する脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が非水溶性の状態で均一かつ安定に分散しているビスマスの分散ペーストが得られ、この分散ペーストをカチオン電着塗料（A）に配合することにより、電着塗膜のつきまわり性や仕上り性を何ら損なわずに、硬化性や防食性などを格段に向上させることができる。

【0039】

この分散ペーストは、それを遠心分離（12000 rpmで30分間）にか

けて得られる上澄み液中に存在する水溶性ビスマス化合物の含有量が、金属ビスマス重量換算で、原料に用いた水不溶性ビスマス化合物の全量の約40重量%以下、特に約30重量%以下、さらに特に約20重量%以下であることが望ましい。

【0040】

このようなビスマスの水分散ペーストの調製に使用される水不溶性ビスマス化合物としては、例えば、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、三塩基性炭酸ビスマスなどの20℃における水に対する溶解度が0.001g/100g以下であるビスマス化合物があげられ、中でも酸化ビスマスが好適である。

【0041】

また、上記式で示される脂肪族カルボン酸は、上記水不溶性ビスマス化合物を水性媒体おける十分に均一な分散体に変えることを目的として使用されるものであり、具体的には、ヒドロキシ酢酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、3-メトキシプロピオン酸などの脂肪族アルコキシカルボン酸などがあげられる。このうち、乳酸、特にL-乳酸およびメトキシ酢酸は好適である。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。又、これらの脂肪族カルボン酸は他の有機酸、例えば酢酸と併用してもよい。

【0042】

脂肪族カルボン酸の使用量は、得られる脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が非水溶性の状態であり得る範囲内であり、それは使用する脂肪族カルボン酸の種類によって異なり、例えば、L-乳酸では、水不溶性ビスマス化合物中のビスマス量に対するモル比で通常0.5~1.7、好ましくは0.75~1.3の範囲内、またメトキシ酢酸では、水不溶性ビスマス化合物中のビスマス量に対するモル比で通常0.25~2.5、好ましくは0.5~1.3の範囲内とすることができる。

【0043】

さらに、ビスマス含有化合物として、光学異性体のうちL体が80%以上含まれる乳酸を用いてなる乳酸ビスマスも有效地に使用することができる。このものは

、具体的には、水の存在下で酸化ビスマス1モルにL体が80%以上含まれる乳酸を2~10モルの比率で反応させて得られる乳酸ビスマス水溶液が好ましい。乳酸ビスマスの配合量は、電着塗料樹脂固形分100重量部あたり、0.1~10重量部、特に0.2~5重量部が好ましい。

【0044】

乳酸ビスマスの調製に用いる乳酸として、光学異性体のうちのL体が80%以上（即ちD体が20%未満）、好ましくは85%以上、さらに好ましくは80%以上含まれるもの要用いる。L体が80%未満では水溶性が低下することがある。L-乳酸は、発酵法により生成したものが好ましい。乳酸ビスマスの調製に用いるビスマス化合物として、酸化ビスマス以外に、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマスなども好適である。

【0045】

ビスマス化合物と乳酸との反応は、ビスマス化合物1モルあたりL体が80%以上含まれる乳酸を2~10モル、特に3~8モルの比率で行うことが適している。例えば、水の存在下で、酸化ビスマス1モルあたりL体が80%以上含まれる乳酸を2~10モル、特に3~8モルを室温~90℃で1~30時間程度反応させることにより、均一な乳酸ビスマス水溶液が得られる。乳酸が2モル以下では水溶化が困難であり、10モルを越えると電着塗装性が低下することがある。水酸化ビスマスを使用する場合には、水酸化ビスマス1モルあたりL体が80%以上含まれる乳酸を1~5モル、特に1.5~4モルを反応させることにより乳酸ビスマスが得られる。これらの反応固形分濃度は、通常0.1~80重量%、好ましくは0.5~70重量%、より好ましくは1~60重量%の範囲内が適している。

【0046】

乳酸ビスマス水溶液の配合は、カチオン電着塗料の水分散前又は水分散後に行ってよい。乳酸ビスマス水溶液の配合時における固形分濃度は、水分散前では特に制限ないが、水分散後配合する場合は、60重量%以下にすることが適している。これは、電着塗料組成物中に乳酸ビスマスが均一に分散させるためであり、塗料配合の容易性、貯蔵安定性などを考慮すると電着塗料組成物の分散後に添

加することが好ましい。

【0047】

上記の分散剤としては、カチオン電着塗料の分野においてそれ自体既知のカチオン型分散用樹脂や界面活性剤などが何らの制限なく使用でき、該カチオン型分散用樹脂としては、上記した電着塗料用基体樹脂として列記したものの中から適宜選択して使用することができる。例えば、3級アミン型、4級アンモニウム塩型、3級スルホニウム塩型などの樹脂があげられる。また、界面活性剤としては、例えば、HLBが3~18、好ましくは5~15の範囲内にあるアセチレンジリコール系、ポリエチレンジリコール系、多価アルコール系などのノニオン系界面活性剤があげられる。

【0048】

上記分散剤の使用量は、その種類や水不溶性ビスマス化合物の使用量等によって変えることができるが、通常、水不溶性ビスマス化合物100重量部に対して、1~150重量部、特に10~100重量部の範囲内が好適である。

【0049】

以上に述べた水不溶性ビスマス化合物、脂肪族カルボン酸及び分散剤を用いるビスマスの水分散ペーストの製造は、カチオン電着塗料において使用される顔料ペーストの製造と同様に行うことができ、具体的には、例えば、分散剤を含む水に脂肪族カルボン酸と水不溶性ビスマス化合物を加え、ボールミル又はサンドミル等の分散混合機中で分散処理することにより、ビスマスの水分散ペーストを製造することができる。得られる水分散ペーストは、一般に10~70重量%、特に30~60重量%の固形分濃度を有することができる。

【0050】

さらにこの水分散ペーストは、通常のカチオン電着塗料に使用される顔料を加えて顔料ペーストとして調製してもよい。具体的には、例えば、顔料分散用樹脂、中和剤及び顔料類を配合し、ボールミル、サンドミルなどの分散混合機中で分散処理して顔料ペーストを調製したのち、これを上記のビスマスの水分散ペーストを加えることができる。上記顔料分散用樹脂の中和に使用される中和剤としては、例えば、酢酸、亜硫酸、乳酸などの有機酸が使用できる。

【0051】

顔料分散用樹脂としては、例えば、従来から既知のものが制限なく使用でき、例えば前記ビスマス分散ペーストの調製に際して使用されると同様カチオン型分散用樹脂を用いることができる。

【0052】

上記顔料類としては、通常、カチオン電着塗料に使用される顔料であれば特に制限なく任意の顔料が使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；クレー、マイカ、バリタ、タルク、炭酸カルシウム、シリカなどの体質顔料；リンモリブデン酸アルミニウム、トリポリリン酸アルミニウム等の防錆顔料があげられる。

【0053】

ビスマスの水分散ペースト又は該水分散ペーストは、カチオン電着塗料のバインダー樹脂成分に配合することができる。

【0054】

上記ビスマスの分散ペーストは、一般に、基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）との合計固形分100重量部あたり、ビスマス金属含有量が0.1～10重量部、好ましくは0.3～7重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の範囲内となるような割合でカチオン電着塗料に配合することができる。

【0055】

本方法において、カチオン電着塗料（A）塗膜の架橋硬化反応は、上層に位置する水性中塗り塗料（B）塗膜よりも早く開始することが好ましい。そのためには、例えば、カチオン電着塗料（A）の塗膜の硬化温度を、中塗り塗料（B）の塗膜の硬化温度と比べてより低温に設定することが好ましい。例えば、両塗膜の硬化温度差は0～20℃、特に5～15℃の範囲内にあることが好ましい。カチオン電着塗料（A）の架橋硬化反応の開始が中塗り塗料のそれより遅くなると、一般に、複層塗膜の仕上がり外観（平滑性、ツヤ感など）や両塗膜の層間付着性などを改良することが困難になることがある。

【0056】

カチオン電着塗料（A）塗膜の架橋硬化反応の開始時期は、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック剤、硬化触媒などの種類や配合量などを適宜選択することによって容易に制御することができる。

【0057】

カチオン電着塗料（A）塗膜に関し、加熱を開始してから架橋硬化開始時期までの「硬化開始時間」は、その塗装工程において5～15分が適している。

【0058】

カチオン電着塗料（A）の塗装は、例えば、被塗物をカソード、炭素板をアノードとし、浴温20～35℃、電圧100～400V、電流密度0.01～5A、通電時間1～10分で行なうことが好ましい。塗装膜厚は、硬化塗膜で10～40μm程度とすることができます。被塗物としては、例えば、導電性金属表面を有する基材、特に自動車車体、電気製品などがあげられる。

【0059】

本方法では、カチオン電着塗料（A）の塗装した後、その塗膜を硬化させることなくその塗面に、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤とする水性中塗り塗料（B）が塗装される。

【0060】

水性中塗り塗料（B）：

水性中塗り塗料（B）は、水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂（B-1）、ブロックポリイソシアネート架橋剤（B-2）及び脂環式エポキシ化合物（B-3）を含有し、これらを水に混合分散せしめてなる水性塗料である。

【0061】

水性中塗り塗料（B）における水酸基及びカルボキシル基を含有する基体樹脂（B-1）としては、例えば、1分子中に水酸基及びカルボキシル基をそれぞれ2個以上有するポリエステル樹脂やアクリル樹脂が特に好適である。

【0062】

このうちポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させることによって製造することができ、その数平均分子量は1000～50000、特に2000～20000、水酸基価は20～200mgKOH/g、特

に50~150mg KOH/g、酸価は3~100mg KOH/g、特に10~70mg KOH/gの範囲内にあること好ましい。

【0063】

多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物などがあげられる。

【0064】

多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールなどがあげられる。

【0065】

水酸基及びカルボキシル基はポリエステル樹脂骨格に直接又は間接的に結合しており、例えば1分子中に3個以上のカルボキシル基及び水酸基を有する多塩基酸及び多価アルコールなどを併用することにより導入することができる。

【0066】

アクリル樹脂は、水酸基含有重合性单量体、カルボキシル基含有重合性单量体及びアクリル系单量体を含有する重合性单量体成分を通常の条件で共重合せしめることによって製造でき、その数平均分子量は1000~50000、特に200~20000、水酸基価は20~200mg KOH/g、特に50~150mg KOH/g、酸価は3~100mg KOH/g、特に20~70mg KOH/gが好ましい。

【0067】

水酸基含有重合性单量体は1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの炭素数2~20のグリコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物などがあげられる。カルボキシル基含有重合性单量体は、1分子中にカルボキシル基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸及びこれらの無水物やハーフエステル化などがあげられる。また、アクリル系单量体は(メタ)アクリル酸と炭素数1~22の1価アルコールとのモノエステル化物であり、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどがあげられる。

【0068】

水酸基及びカルボキシル基含有アクリル樹脂の製造にあたり、これらの水酸基含有重合性单量体、カルボキシル基含有重合性单量体及びアクリル系单量体以外の、その他の重合性单量体を併用することができる。

【0069】

その他の单量体として、例えば、メトキシブチルアクリレート、メトキシブチルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸と炭素数2~18のアルコキシエステル; N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-t-ブチルアミノエチルアクリレート、N-t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどのアミノアクリル系单量体; アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ジメチルア

リルアミド、N-ジメチルメタクリルアミドなどのアクリルアミド系单量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有单量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどがあげられる。

【0070】

ブロックポリイソシアネート架橋剤（B-2）は、基体樹脂（B-1）を架橋させるためのものであって、例えば、前記のカチオン電着塗料（A）における架橋剤として例示したブロックポリイソシアネート化合物（A-2）から選ばれた1種以上が好適に使用できる。

【0071】

水性中塗り塗料（B）において、基体樹脂（B-1）と架橋剤（B-2）との構成比率は、特に制限されないが、該両成分の合計固形分重量に基づいて、基体樹脂（B-1）は40～90%、特に50～80%、架橋剤（B-2）は60～10%、特に50～20%が好ましい。

【0072】

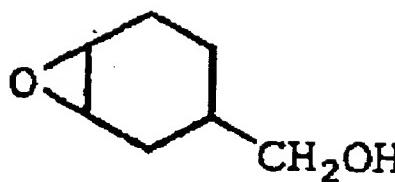
脂環式エポキシ化合物（B-3）は、1分子中に1個又は2個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物である。ここで、脂環式エポキシ基は、脂環式炭化水素骨格の環を構成する隣接する2個の炭素原子と1個の酸素原子とがエポキシ基を構成してなる官能基を意味している。この脂環式炭化水素骨格は4～10員、好ましくは5～6員の飽和炭化水素環、又は該環が2個以上縮合してなる縮合炭化水素環であってよく、さらにこれらの炭化水素環がアルキレン基等の橋で結合した有橋炭化水素環を構成していてもよい。かかる脂環式化合物の具体例として、次の後続式で示される化合物をあげることができる。

【0073】

式（1）で表わされるエポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、

【0074】

【化1】



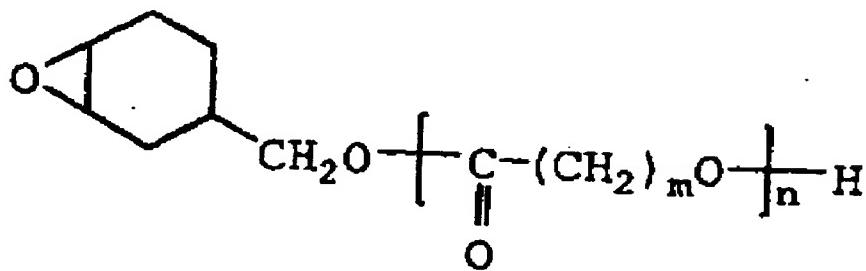
(1)

【0075】

式(2) (式中、mは2~12の整数を、nは1~20(平均)の整数を示す)で表わされるラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、

【0076】

【化2】



(2)

【0077】

式(3)で表わされるシクロヘキセンオキサイド、

【0078】

【化3】



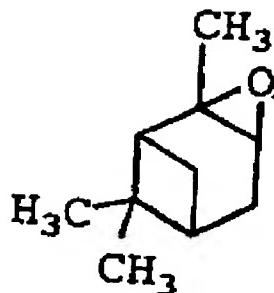
(3)

【0079】

式(4)で表わされるα-ピネノキサイド、

【0080】

【化4】



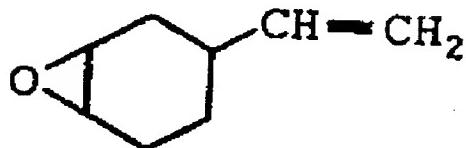
(4)

【0081】

式(5)で表わされるビニル基含有シクロヘキセンオキサイドなど。

【0082】

【化5】



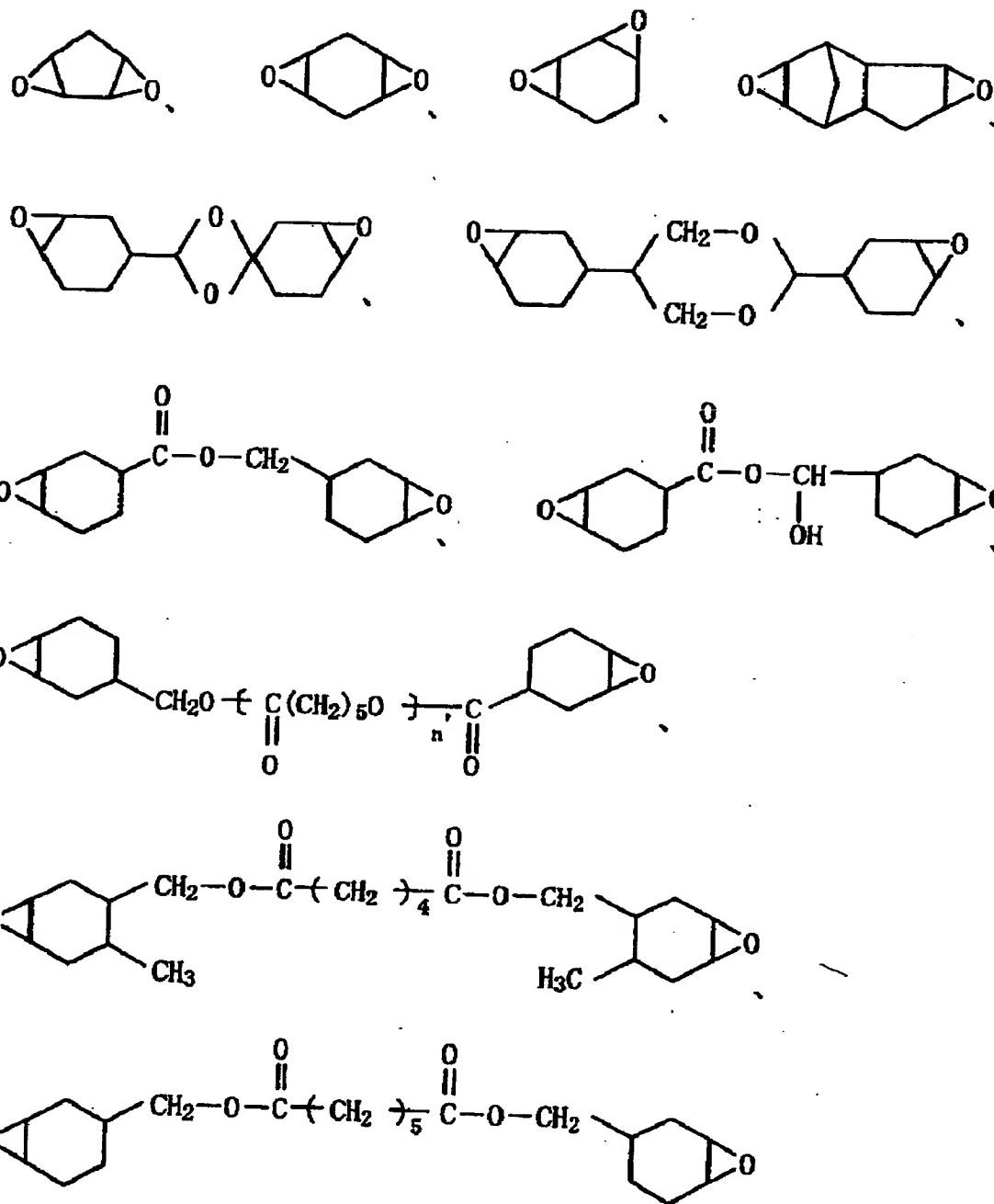
(5)

【0083】

さらに、下記式で示される化合物もあげられる。

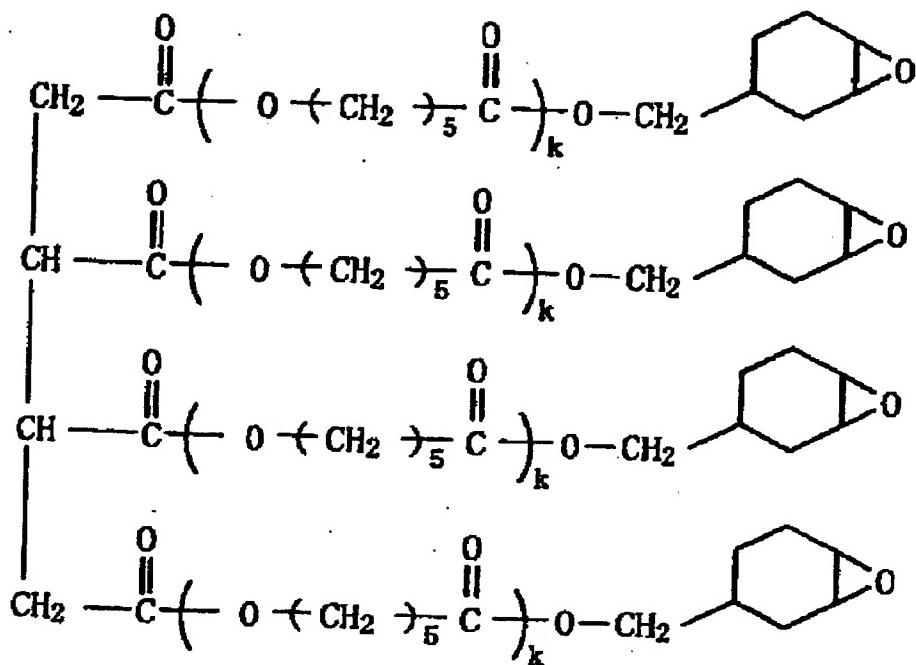
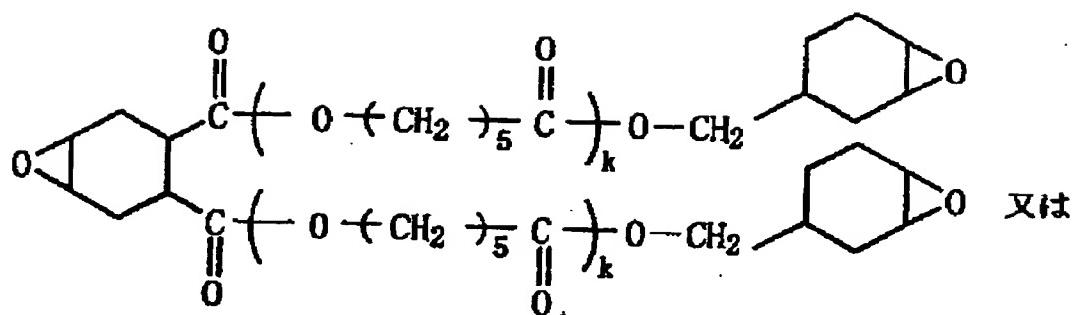
【0084】

【化6】



【0085】

【化7】



【0086】

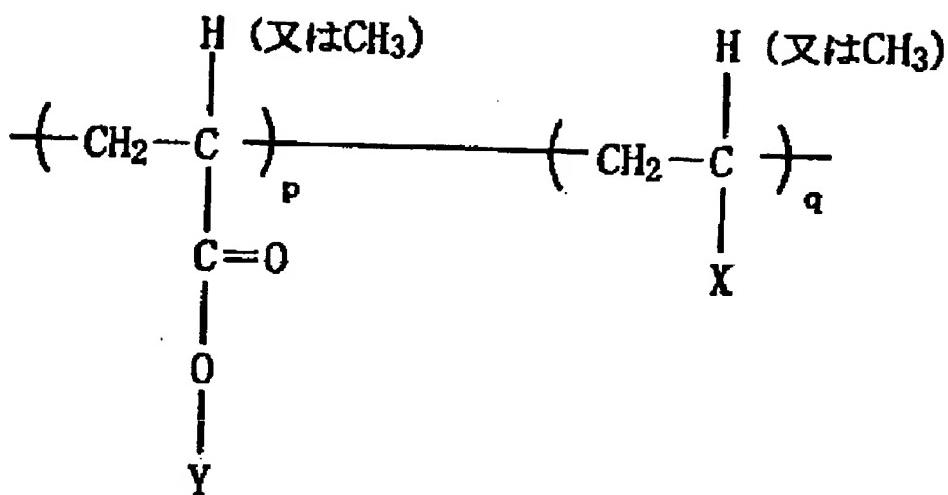
(式中、 n' は1～8の整数、 k は0～15の整数をそれぞれ示す)で表わされる化合物。

【0087】

また、下記単位式を有する化合物

【0088】

【化8】

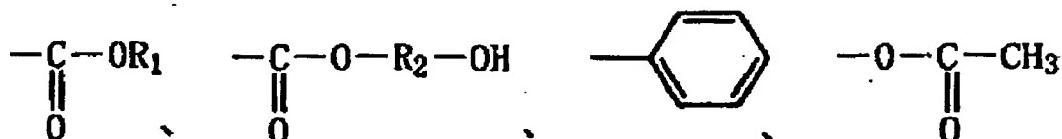


【0089】

(式中、Yは脂環式エポキシ残基であり、Xは

【0090】

【化9】

又は $-\text{O}-\text{R}_1$

【0091】

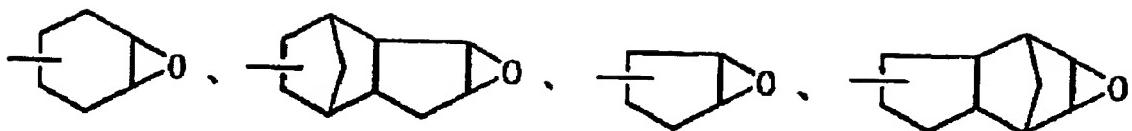
であり、 R_1 は $\text{C}_{1\sim 18}$ アルキル基又はシクロアルキル基、 R_2 は $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキレン基、qは0~100の整数を、pは1~100の整数、をそれぞれ示す)など

【0092】

上記単位式におけるYは

【0093】

【化10】



【0094】

などの脂環式エポキシ基を有する有機基である。

【0095】

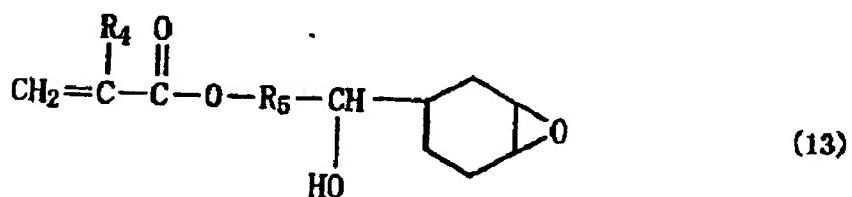
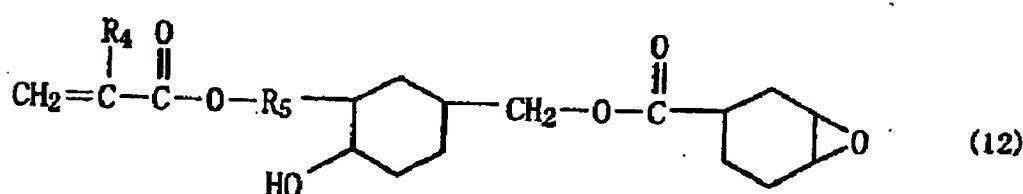
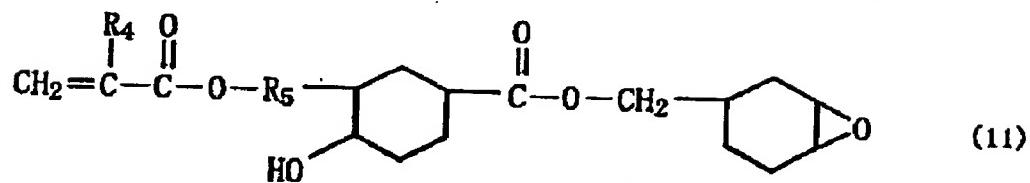
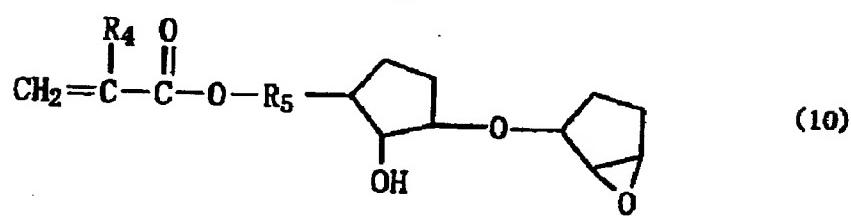
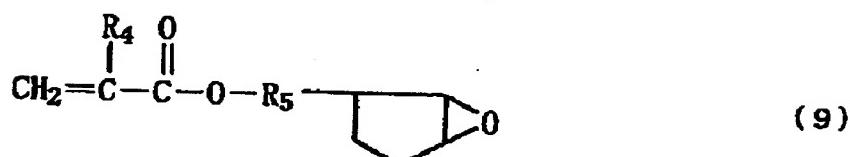
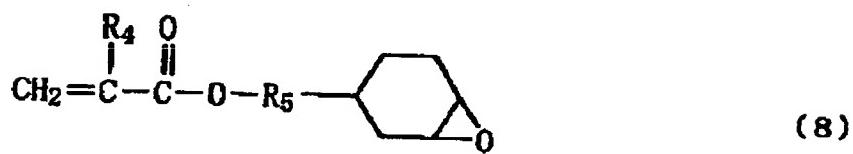
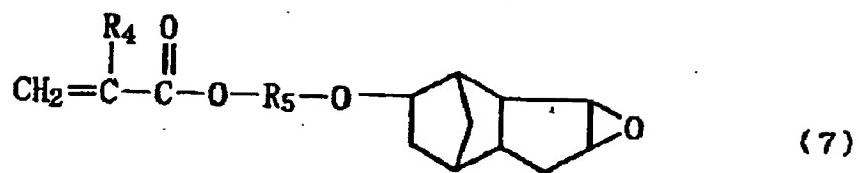
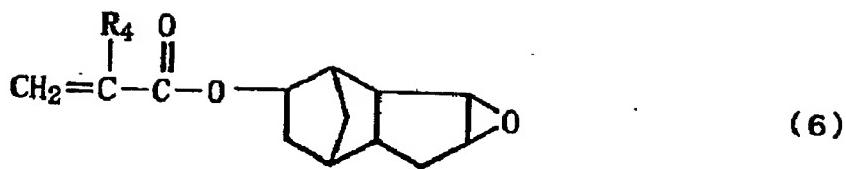
上記単位式を有する化合物としては、特願平1-209667号明細書記載されたもの、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、これらの市販品として「METHB」、「AETHB」（いずれもダイセル化学工業社製、商品名）などの重合性エポキシモノマーを単独又は他のラジカル重合性モノマーとラジカル重合させたものがあげられる。

【0096】

脂環式エポキシ化合物（B-3）として、同一分子中に脂環式エポキシ基と重合性不飽和結合とを有する化合物を用いて得られる重合体も含まれる。同一分子中に脂環式エポキシ基と重合性不飽和結合とを有する化合物としては、例えば、次の一般式（6）～（17）で表わされる重合性エポキシモノマーがあげられる。

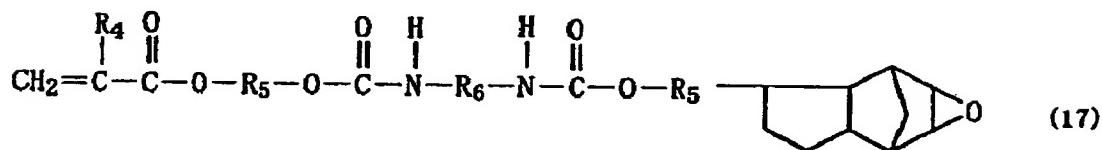
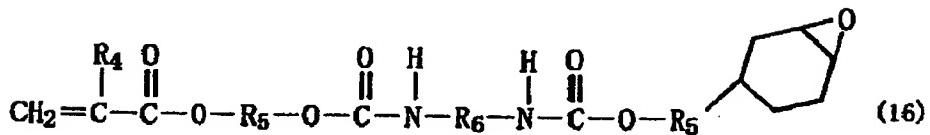
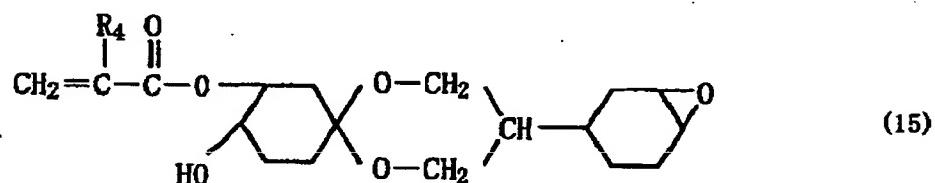
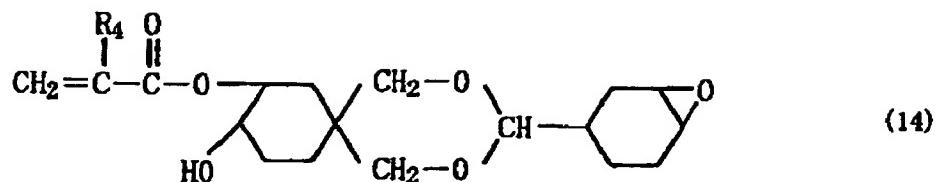
【0097】

【化11】



【0098】

【化12】



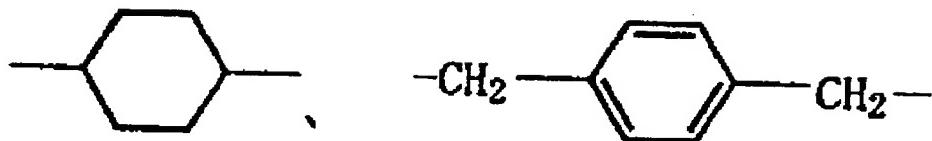
【0099】

(式中、 R_4 は水素原子又はメチル基を、 R_5 は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を、 R_6 は炭素数1～10の2価の脂肪族飽和炭化水素基を示す)

上記の重合性エポキシモノマーにおいて R_5 で示される炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖状又は分岐状のアルキレン基、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレンなどをあげることができる。又、 R_6 で示される炭素数1～10の2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ポリメチレン、フェニレン、

【0100】

【化13】



【0101】

基等をあげることができる。

【0102】

上記の一般式(6)～(17)で表わされる重合性エポキシモノマーの具体例としては、3,4-エポキシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等があげられる。これらの市販品として「METHB」、「AETHB」(いずれもダイセル化学工業社製、商品名)などの重合性エポキシモノマーを単独又は他のラジカル重合性モノマーとラジカル重合させたものがあげられる。さらに、4-ビニルシクロヘキセンオキサイドも重合性エポキシモノマーとして使用できる。

【0103】

脂環式エポキシ化合物(B-3)は、これらの重合性エポキシモノマーから選ばれる1種以上のモノマーを(共)重合することにより得られるが、さらにその他の重合性モノマーと共に重合したものも(B-3)成分として使用できる。その他の重合性モノマーとしては、前記の水酸基及びカルボキシル基を含有する基体樹脂(B-1)としての1分子中に水酸基及びカルボキシル基をそれぞれ2個以上有するアクリル樹脂の説明で例示した、水酸基含有重合性单量体、カルボキシル基含有重合性单量体、アクリル系单量体、その他の重合性单量体などが好適に使用できる。

【0104】

重合性エポキシモノマーとその他の重合性モノマーとの比率は、(B-3)成分1分子中に脂環式エポキシ基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する範囲内で選択することができ、例えば(B-3)成分を構成する重合性エポキシモノマーとその他の重合性モノマーとの合計100重量部あたり、重合性エポキシモノ

ノマーは5~100重量%、好ましくは20~100重量%、その他の重合性モノマーは95~0重量%、好ましくは80~0重量%の範囲内が適している。

【0105】

上記した脂環式エポキシ化合物（B-3）の数平均分子量は90~50000、特に200~20000の範囲内が適しており、又この（B-3）成分1分子中の脂環式エポキシ基の数は1個以上、特に2~200個の範囲内が好ましい。

【0106】

上記した脂環式エポキシ化合物（B-3）に代えて、これ以外の他のエポキシ基を有する化合物又は樹脂を使用すると、水性中塗り塗料の貯蔵安定性が不十分となり、しかも複層塗膜の耐チッピング性、耐水性などが低下するので好ましくない。

【0107】

脂環式エポキシ化合物（B-3）の配合量は、水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂（B-1）と架橋剤（B-2）との合計100重量部あたり、0.5~20重量部、特に1~15重量部の範囲内が好ましい。

【0108】

又、水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂（B-1）のカルボキシル基を中和し水との溶解性又は分散性を付与するための中和剤として、例えば、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチルアミノエタノールなどがあげられる。

【0109】

水性中塗り塗料（B）は、水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂（B-1）、架橋剤（B-2）及び脂環式エポキシ化合物（B-3）を含有し、これらを水に混合分散せしめてなる水性塗料であって、さらに、この塗膜の架橋反応を促進するための硬化触媒、体质顔料、着色顔料、表面調整剤を配合することができる。該硬化触媒としては、上記カチオン電着塗料（A）で例示したものから選ばれる1種以上を使用することができ、その配合量は、基体樹脂（B-1）と架橋剤（B-2）との合計100重量部あたり、0.1~10重量部、特に0.5

～2重量部の範囲内が適している。

【0110】

本方法において、水性中塗り塗料（B）の塗膜の架橋硬化開始時期は、その下層に位置するカチオン電着塗料（A）の塗膜の架橋硬化開始時期に比べて遅く、具体的には、カチオン電着塗料（A）塗膜の架橋硬化反応の開始時期より、0.5～10分、特に1～5分遅れて架橋硬化反応が開始することが好ましい。すなわち、水性中塗り塗料（B）の塗膜の加熱を開始してから架橋硬化開始時期までに要した「硬化開始時間」が、カチオン電着塗料（A）塗膜の「硬化開始時間」に比べて長いことであり、その差は0.5～10分、特に1～5分の間が適している。

【0111】

水性中塗り塗料（B）塗膜の架橋硬化開始時期は、例えば、架橋剤（B-2）及び脂環式エポキシ化合物（B-3）、硬化触媒などの種類や配合量などを適宜選択することによって容易に制御することができる。水性中塗り塗料（B）塗膜の架橋硬化反応の開始時期は、カチオン電着塗料（A）塗膜の架橋硬化反応の開始時期に比べて遅く、具体的にはその塗装工程において0.5～10分、特に1～5分の間が適している。

【0112】

水性中塗り塗料（B）は、基体樹脂（B-1）、架橋剤（B-2）及び脂環式エポキシ化合物（B-3）などを水中に均一に混合分散せしめることによって得られ、塗装時の固形分濃度は20～70重量%の範囲内に調製しておくことが好ましい。

【0113】

本方法は、カチオン電着塗料（A）を塗装し、硬化させることなく、必要により120℃以下の温度で乾燥したのち、該未硬化の電着塗膜上に水性中塗り塗料（B）を塗装した後、加熱して両塗膜が一緒に架橋硬化せしめることにより達成される。

【0114】

水性中塗り塗料（B）の塗装は、静電塗装、エアレススプレー、エアスプレー

などによって行われ、その膜厚は硬化塗膜に基いて、約5~80μm、特に約15~35μmが適している。また、カチオン電着塗料（A）塗膜及び水性中塗り塗料（B）塗膜の両塗膜を架橋硬化させるための加熱温度は、通常、130~180℃が適しており、この温度で10~40分焼き付けを行なうことにより塗膜を一緒に硬化させることができる。

【0115】

本方法により形成される複層塗膜上には、必要により、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料及びクリヤ塗料などの上塗り塗料を用いて、既知の方法で、1コート1ペイク方式（1C1B）、2コート1ペイク方式（2C1B）、2コート2ペイク方式（2C2B）、3コート1ペイク方式（3C1B）などにより塗装することができる。

【0116】

【発明の効果】

本方法によれば、次のような顕著な効果が奏される。

【0117】

1. カチオン電着塗料（A）の未硬化塗面に水性中塗り塗料（B）を塗装し、加熱してこの両塗膜を一緒に架橋硬化せしめてなる複層塗膜の耐チッピング性、耐水性、仕上がり外観（ツヤ感など）、耐水後の両塗膜の層間付着性などを改良することができた。

【0118】

【実施例】

以下に、本発明に関する実施例及び比較例について説明する。なお、部及び%はいずれも重量に基いている。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜についてである。

【0119】

実施例及び比較例におけるカチオン電着塗膜及び水性中塗り塗膜の架橋硬化開始時期の測定は、振子式粘弾性測定器（東洋ボールドウイン製、レオバイブロンDDV-OPA型）を用いて行った。

【0120】

1. 試料の調製

1) カチオン電着塗料 (A)

(A-1) : エポキシ当量630のビスフェノールA型エポキシ樹脂（「エピコート1002」商品名、シェル化学社製、）1260部をブチルセロソルブ450部に溶解し、p-ノニルフェノール132部及びN-メチルエタノールアミン105部を加え、140℃まで昇温させ、同温度で反応させて、固体分77%、アミン価52の付加工エポキシ樹脂を得た。この樹脂130部にブラックポリイソシアネート化合物（硬化剤）30部及びポリプロピレングリコール（数平均分子量4000）1.3部を加えた後、酢酸2.1部を添加して水溶化し、ついで20%酢酸鉛水溶液6.5部を加えてから、脱イオン水を徐々に加えて分散し、固体分30%のエマルジョンとする。

【0121】

一方、75%エポキシ系アミン型顔料分散樹脂4.7部を88%亜酸水溶液0.16部で中和した後、脱イオン水22.2部を加え、さらに、チタン白顔料15部、クレー7部、カーボンブラック0.3部、塩基性ケイ酸鉛3.0部及びジオクチル錫オキシド3部を加え、ボールミル分散して固体分55%の顔料分散ペーストを作成する。

【0122】

ついで、前記の固体分30%のエマルジョンとこの固体分55%の顔料分散ペーストとを混合した後、脱イオン水で希釈して固体分19%の電着浴とした。

【0123】

上記ブラックポリイソシアネート化合物は、2,6-トリレンジイソシアネート174部と水酸基当量425のポリカプロラクトンジオール85部との反応生成物にエチレングリコールの2-エチルヘキシルアルコールモノエーテル（ブロック剤）を反応させてなるものである。

【0124】

(A-2) : カチオン電着塗料 (A-1)において、20%酢酸鉛水溶液6.5部を省略し、また顔料ペーストの塩基性ケイ酸鉛3.0部を水酸化ビスマス3.0部に代えた以外はすべてカチオン電着塗料 (A-1)と同様にして調製した。

【0125】

(A-3) : カチオン電着塗料 (A-1) における 20% 酢酸鉛水溶液 6.5 部及び顔料ペーストの塩基性ケイ酸鉛 3.0 部を下記の「ビスマスの分散ペースト」1部（金属ビスマス量として）に代えた以外はすべてカチオン電着塗料 (A-1) と同様にして調製した。

【0126】

ここで、「ビスマスの分散ペースト」は次のように調製されたものである。容器に、固体分 75% のエポキシ系 3 級アミン型顔料分散用樹脂（アミン価 100) 133.3 部及びメトキシ酢酸 81.1 部を配合し均一になるように攪拌した後、この中に脱イオン水 233.5 部を強く攪拌しながら滴下し、さらに水酸化ビスマス 111.5 部を加えてボールミルで 20 時間混合分散して、固体分 50% のビスマス分散ペーストを得た。

【0127】

2) 水性中塗り塗料 (B)

(B-i) : ポリエステル樹脂（注 1）1000 部、ジメチルアミノエタノール（注 2）40 部、脂肪族系 6 官能型ブロックポリイソシアネート化合物（注 3）410 部、脂環式エポキシ化合物（注 4）100 部、チタン白顔料 1400 部及びカーボンブラック 20 部を脱イオン水 1800 部に混合分散して水性中塗り塗料を得た。

【0128】

（注 1）ポリエステル樹脂：ネオペンチルグリコール 756 部、トリメチロールプロパン 109 部、ヘキサヒドロフタル酸 370 部、アジピン酸 292 部及びイソフタル酸 398 部を反応容器に入れ、220°C で 6 時間反応させた後、無水トリメリット酸 45 部添加し、170°C で 30 分反応させて、数平均分子量約 8000、酸価 20 mg KOH/g、水酸基価 95 mg KOH/g のポリエステル樹脂を得た。

【0129】

（注 2）ジメチルアミノエタノール：日本乳化剤（株）製、商品名、「アミノアルコール 2Mabs」

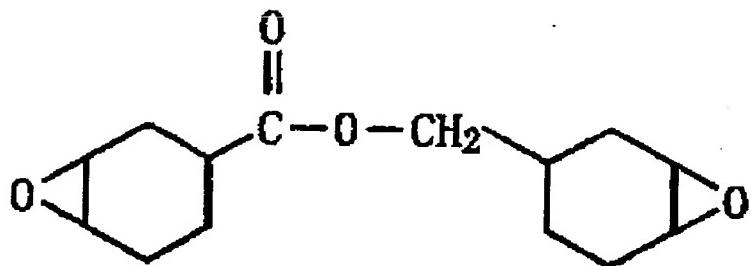
(注3) 脂肪族系6官能型ブロックポリイソシアネート化合物：ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体のアダクト物をメチルエチルケトオキシムでブロックした。

【0130】

(注4) 脂環式エポキシ化合物：「セロキサイド2021」（ダイセル化学工業社製、商品名、下記構造式で示される）

【0131】

【化14】



【0132】

(B-i-i)：ポリエステル樹脂（注1）1000部、ジメチルアミノエタノール（注2）40部、脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物（注5）410部、脂環式エポキシ化合物（注6）100部、チタン白顔料1400部及びカーボンブラック20部を脱イオン水1800部に混合分散して水性中塗り塗料（B-i-i）を得た。

【0133】

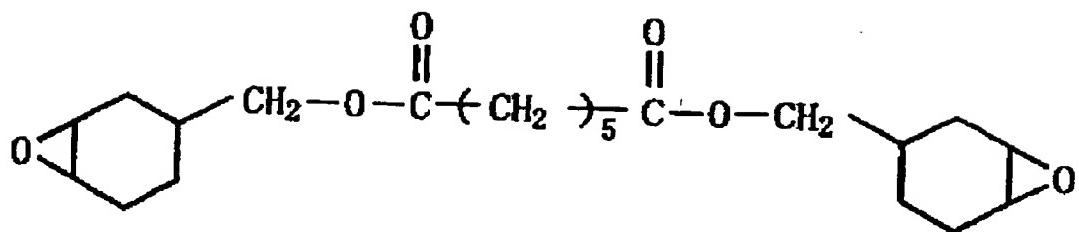
(注5) 脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物：ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体をメチルエチルケトオキシムでブロックした。

【0134】

(注6) 脂環式エポキシ化合物：「ERL-4299」（ユニオンカーバイド社製、商品名、下記構造式で示される）

【0135】

【化15】



【0136】

(B-i₁i₂i₃) : アクリル樹脂(注7)1000部、ジメチルアミノエタノール(注2)40部、脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物(注5)410部、脂環式エポキシ化合物(注8)100部、チタン白顔料(注3)1400部及びカーボンブラック20部を脱イオン水1800部に混合分散して水性中塗り塗料(B-i₁i₂i₃)を得た。

【0137】

(注7) アクリル樹脂: スチレン210部、n-ブチルメタクリレート294部、ヒドロキシブチルアクリレート253部、2-エチルヘキシルメタクリレート200部、アクリル酸30部を反応容器に入れ、120℃で5時間反応させて、数平均分子量約20000、酸価25mgKOH/g、水酸基価95mgKOH/gのアクリル樹脂を得た。

【0138】

(注8) 脂環式エポキシ化合物: 「エポリードGT-300」(ダイセル化学工業社製、商品名、下記構造式で示される)

(B-i₄v) (比較用) : 上記の水性中塗り塗料(B-i₁)における脂環式エポキシ化合物(注4)を配合しない以外は、すべて(B-i₁)と同様に行なって、水性中塗り塗料(B-i₄v)を得た。

【0139】

2. 実施例及び比較例

カチオン電着塗料(A-1)～(A-3)の電着浴にりん酸亜鉛処理したダル鋼板をカソードとして浸漬し、30℃、200Vで3分間電着し(膜厚は硬化塗膜で25μm)、100℃で10分乾燥してから、水性中塗り塗料(B-i₁)～

(B-i v) をエアスプレーでそれぞれ塗装し(膜厚は35 μm)、ついで170°Cで30分加熱して両塗膜を架橋硬化した。

【0140】

かくして得られた複層塗膜の性能試験を行った。試験結果は表1のとおりである。

【0141】

【表1】

表1

| | 実施例 | | | | | | 比較例 1 |
|-------------|-----|------|-------|-----|------|-------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| カチオン電着塗料(A) | A-2 | A-2 | A-2 | A-3 | A-3 | A-3 | A-1 |
| 硬化開始時間(分) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 水性中塗り塗料(B) | B-i | B-ii | B-iii | B-i | B-ii | B-iii | B-iv |
| 膜厚(μm) | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| 架橋開始時間(分) | 12 | 13 | 11 | 12 | 13 | 11 | 12 |
| 塗膜性能 | | | | | | | |
| 光沢 | 86 | 88 | 86 | 89 | 88 | 87 | 81 |
| 耐チッピング性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 耐水性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 層間接着性 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | × |

【0142】

試験方法は下記のとおりである。

【0143】

光沢：60度鏡面反射率。

【0144】

耐チッピング性：Q-G-Rグラベロメーター（Qパネル（株）製）を用いて、直径15～20mmの碎石100gをエアー圧約4Kg/cm²で、-20°C

において塗面への吹き付け角度90度で吹き付けた。その後の塗面状態を目視で評価した。○は中塗り塗面に衝撃キズはわずか認められるが電着塗膜の剥離は全くない、△は中塗り塗面に衝撃キズがやや多く認められ、しかも電着塗膜の剥離もわずかある、×は中塗り塗面に衝撃キズが多く認められ、しかも電着塗膜の剥離もかなりある。

【0145】

耐水性：80℃の温水に24時間浸漬し、水洗、乾燥した後の塗面を目視観察した。○は全く異常なし、△はツヤビケが少し認められる、×は塗面の白化が認められるを示す。

【0146】

層間付着性：上記と同じ条件で温水に浸漬してから、素地に達するようにカッターで切り込み、大きさ1mm×1mmのゴバン目を100個作り、その表面に粘着テープを貼着し、20℃でそれを急激に剥離した後のゴバン目塗膜の残り数を調べた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カチオン電着塗料および水性中塗り塗料をウェットオンウェットで塗装し、加熱により両塗膜を架橋硬化せしめてなる複層塗膜の耐チッピング性、耐酸性、耐水性、仕上がり外観（平滑性、ツヤ感など）、両塗膜の層間付着性などを改良することに関する。

【構成】 ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するカチオン電着塗料（A）を塗装し、形成される電着塗膜を硬化させることなく、該電着塗膜上に水酸基及びカルボキシル基を有する基体樹脂、ブロックポリイソシアネート架橋剤及び脂環式エポキシ化合物を含有する水性中塗り塗料（B）を塗装して中塗り塗膜を形成し、ついで加熱して両塗膜と一緒に硬化させることを特徴とする複層塗膜形成。

【選択図】 なし。

特2000-285313

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-285313 |
| 受付番号 | 50001210473 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成12年 9月21日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 9月20日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名 関西ペイント株式会社